

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 07-277893  
(43)Date of publication of application : 24.10.1995

---

(51)Int.Cl. C30B 29/20  
C30B 11/00  
C30B 15/00  
C30B 27/00

---

(21)Application number : 06-067324 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
(22)Date of filing : 05.04.1994 (72)Inventor : MORITA SHOJI  
FUNAYAMA MASAHIRO

---

**(54) PRODUCTION OF ALUMINA SINGLE CRYSTAL**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To suppress overcooling in compsn. and to obtain an alumina single crystal having excellent optical characteristics by growing the single crystal while accelerating the convection of an aluminum oxide melt incorporated with a transition metal.

**CONSTITUTION:** The single crystal is grown while the convection of the melt is accelerated in a process of producing the aluminum oxide single crystal incorporated with the transition metal by a melting and solidifying method and more particularly a rotational pulling up method. A method for impressing a magnetic field and more particularly a perpendicular magnetic field on the melt, a method for controlling the oxygen partial pressure of a growth atmosphere to  $\leq 10\text{--}2\text{atm}$  or a method of making combination use thereof, etc., are adoptable as the method of accelerating the melt convection. The single crystal having a large diameter and high quality is grown without impairing the characteristics of the rotational pulling up method in particular in this process for producing the single crystal.

---

**LEGAL STATUS**

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-277893

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl. <sup>o</sup> C 30 B 29/20 11/00 15/00 27/00	識別記号 8216-4G	序内整理番号 F I	技術表示箇所
---	-----------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-67324  
(22)出願日 平成6年(1994)4月5日

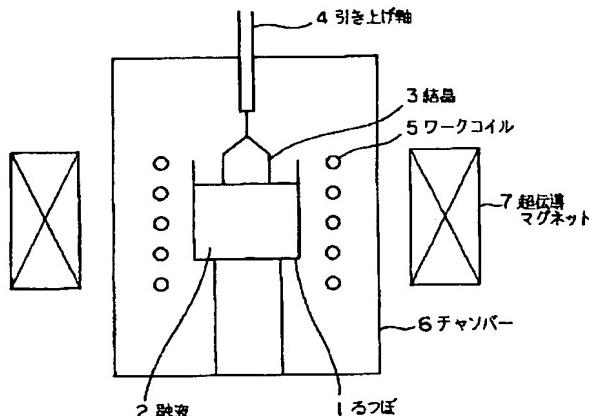
(71)出願人 000006208  
三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
(72)発明者 森田 章二  
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1  
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内  
(72)発明者 舟山 正宏  
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1  
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内  
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 アルミナ単結晶の製法

(57)【要約】

【目的】 組成的過冷却現象を抑え、光学的特性に優れた、チタンやクロムなどの添加元素を含む酸化アルミニウム単結晶を製造する方法を提供しようとするものである。

【構成】 遷移金属を添加して酸化アルミニウム単結晶を溶融固化法で製造する方法において、融液に磁場を印加するか、酸素分圧を $10^{-2}$ 気圧以下に霧囲気ガスを制御することにより、融液の対流を促進しながら結晶を育成することを特徴とする酸化アルミニウム単結晶の製造方法である。



(2)

特開平7-277893

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】遷移金属を添加して酸化アルミニウム単結晶を溶融固化法で製造する方法において、融液の対流を促進させながら単結晶を育成することを特徴とする酸化アルミニウム単結晶の製造方法。

【請求項2】遷移金属を添加して酸化アルミニウム単結晶を回転引き上げ法で製造する方法において、融液の対流を促進させながら単結晶を育成することを特徴とする酸化アルミニウム単結晶の製造方法。

【請求項3】結晶育成に際し、融液に磁場を印加して融液の対流を促進することを特徴とする請求項1又は2記載の酸化アルミニウム単結晶の製造方法。

【請求項4】霧囲気の酸素分圧を $10^{-2}$ 気圧以下に制御して融液の対流を促進することを特徴とする請求項1又は2又は3記載の酸化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体レーザ材料や光学用窓材料などの光学用途に適した酸化アルミニウム単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在実用化されている酸化物単結晶系の固体レーザやシンチレータのほとんどは、母結晶に光学活性元素を添加したものである。最も典型的な固体レーザ材料であるNd:YAGは、母結晶であるY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>のイットリウム格子点の一部を光学活性元素であるネオジウムで置換したものである。

【0003】酸化アルミニウム単結晶は、その熱的特性や化学的安定性などの点で光学材料用母結晶としての資質を備えており、チタンを添加した酸化アルミニウム単結晶は、広帯域波長可変固体レーザ材料として活発な開発が行われている。そして、光学材料としての酸化物単結晶の多くは、結晶の品質や口径などの観点から、溶融固化法、特に、回転引き上げ法によって育成されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の回転引き上げ法で、添加元素を含む酸化アルミニウム単結晶を育成するときには、育成条件により添加元素が偏析したり、気泡が発生するなど、光学材料としての特性が著しく低下することがあった。このような欠陥は、添加元素の濃度が高い場合や、育成速度が大きい場合に特に発生しやすい。この現象は、成長界面付近で添加元素濃度が不均一になり、結晶成長の駆動力である過冷却度が局所的に不均一となる組成的過冷却に伴うセル成長に起因している。

【0005】酸化アルミニウムにチタンやクロムなどを添加して単結晶を育成する場合、チタン又はクロムの実効偏析係数が0.1~0.2と小さいため、組成的過冷

10

2

却現象による添加元素の偏析や微小の気泡が生じ易い。添加元素の偏析や気泡は、光散乱源となるため、固体レーザのような光学用途目的に対しては致命的な特性低下をもたらす。

【0006】組成的過冷却現象の緩和対策には育成速度を低下させる方法があり、ある程度の効果はあるが、育成速度の低下は生産性及び引き上げ速度の精度や耐火物の耐火性などの育成装置側の条件との兼ね合いから、実用的には限界があり、組成的過冷却現象を積極的かつ根本的に解決することにはならない。

【0007】そこで、本発明では、上記の欠点を解消し、組成的過冷却現象を抑え、光学的特性に優れた、チタンやクロムなどの遷移金属元素を含む酸化アルミニウム単結晶を製造する方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、遷移金属を添加して酸化アルミニウム単結晶を溶融固化法、特に、回転引き上げ法で製造する方法において、融液の対流を促進させながら単結晶を育成することを特徴とする酸化アルミニウム単結晶の製造方法である。

【0009】本発明において、融液対流を促進する方法としては、融液に磁場、特に垂直磁場を印加する方法、育成霧囲気の酸素分圧を $10^{-2}$ 気圧以下に制御する方法、又は、それらを併用する方法などを採用することができる。

## 【0010】

【作用】本発明者等は、これまでの基礎研究の中で、酸化アルミニウムや酸化チタンなどの酸化物融液に垂直磁場を印加したり、育成霧囲気の酸素分圧を低下させると、融液対流が著しく促進されることを見いだし、これらの融液対流促進法を、遷移金属元素を含む酸化物単結晶を融液から育成する方法に適用することにより、組成的過冷却現象を抑え、光学特性の優れた酸化物単結晶の製造に成功した。

【0011】半導体融液に磁場を印加すると、融液対流が抑制されることが報告されているが、酸化アルミニウムや酸化チタン等の酸化物融液に最大2.0テスラの垂直磁場を印加すると、半導体融液とは異なり、渦状の対流が誘起されることを見いだした。磁場によって誘起される対流速度は、磁場の強度の増大とともに大きくなる傾向がある。この渦状の対流速度は、磁場強度の他に、磁場印加前の自然対流の速度、融液の電気伝導率及び粘性係数などの融液の物性に依存するものと考えられる。この渦状の対流は、結晶成長において、るつぼの回転により誘起される強制対流と同様の効果がある。

【0012】そこで、育成する結晶を磁場誘起による渦状の対流とは反対方向に回転することにより、磁場を印加しない従来の育成方法に比べ、見掛け上、自然対流が強い条件での結晶育成が可能になる。そして、成長界面

40

50

付近の強い対流による攪拌効果は、添加元素の分布をより均一化することができ、組成的過冷却現象を抑制する育成環境を整えることができる。

【0013】また、酸化物の融液を形成するときに、雰囲気の酸素分圧を $10^{-3}$ 気圧以下に低下させると、見掛け上自然対流が著しく促進される。これは、表面張力の不均一性に伴うマランゴニ対流によるものと考えられる。表面張力に不均一を生ずるのは、るつぼ内の温度勾配に起因する自然対流で、るつぼの底から沸き上がって来た融液が表面であるつぼ壁側からるつぼ中央に向けて流れの間に、還元され、若干組成変化を生ずるためである。この表面張力の組成依存性に基づくマランゴニ対流は、表面張力の温度依存性に基づくマランゴニ対流に比べて極めて強い。

【0014】雰囲気の酸素分圧を低下させる手段としては、窒素やアルゴンなどの不活性ガスに、水素又は一酸化炭素を混合したガスを雰囲気ガスとして用いるか、グラファイトであるつぼ又はその周辺の耐火物を構成する方法がある。雰囲気の酸素分圧を低下させ、かつ、融液対流を促進させた状態で結晶成長を行うと、強い融液対流による攪拌効果のため、添加元素の分布が均一化され、組成的過冷却現象が生じにくい成長環境を整えることができる。

【0015】本発明では、磁場印加及び／又は雰囲気の酸素分圧制御による融液対流を促進させながら、遷移金属を添加する酸化アルミニウム融液を徐々に固化することにより、光学的特性の優れた単結晶を高い成長速度で育成することができるようになった。

【0016】図1は、本発明の方法を実施するための磁場印加型回転引き上げ装置の概念図である。るつぼ1内には、遷移金属を添加した酸化アルミニウム融液2が収容されており、るつぼ1の周囲にはワーカコイル5が配置され、これらを収容するチャンバー6の周囲には超伝導マグネット7が配置され、融液2に強制対流を付与した状態で軸4を引き上げ、単結晶3を育成するものである。

### 【0017】 【実施例】

(実施例1) 図1の磁場印加型回転引き上げ装置を用いて、Tiを含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶を育成した。出発原料としては、純度99.999%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(住友化学製)及び純度99.99%のTiO<sub>2</sub>粉末(高純度化学製)を用いた。予め灼熱減量を測定した両粉末を、TiO<sub>2</sub>が2.0重量%になるように秤量し、エタノールを加えて36時間ボールミルで混合した。その後、エタノールを分離し、乾燥した粉末240gを4000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で冷間静水圧プレスで成型した後、大気中で1500℃で24時間焼成して育成原料とした。

【0018】単結晶の育成には、直径50mm、高さ50mm、厚さ1.5mmのイリジウムるつぼを用いた。

るつぼの底には、Ir-Ir/Rh熱電対を配置してるつぼ温度をモニターした。るつぼの周囲には酸化ジルコニアウム製耐火物を配置して断熱保温した。るつぼの上方には、融液の温度勾配制御及び育成結晶の保温の目的で、イリジウム製アフターヒータを配置した。上記のホットゾーンの周囲は、真空排気及び雰囲気制御の可能なステンレス製チャンバーで包囲した。

【0019】上記の育成原料をるつぼに充填した後、真空ポンプでチャンバー内を $1.0 \times 10^{-3}$ Torrまで真空排気した後、雰囲気ガスとして、窒素に0.5体積%の水素を混合したガスを毎分2リットルの流速でチャンバーに導入した。次いで、ワーカコイルには周波数約20kHzの高周波電力を徐々に印加してるつぼを加熱し、約18時間かけて高周波電力を約6kwまで上昇させて、るつぼ内の原料を完全に溶融させた。この時、るつぼ底の熱電対の測定温度は約1980℃であった。融液表面には、融液対流に起因すると考えられるスパークパターンが観察された。スパークパターンの動きは、毎秒5mm程度であり、比較的緩やかであった。また、スパークパターンの移動方向は、融液表面において、基本的にるつぼ壁側からるつぼ中心に向かう方向であった。

【0020】この状態で超伝導マグネットで徐々に垂直磁場を印加したところ、約0.3テスラの磁場で融液対流が渦状に変化し始めた。渦状の対流の回転方向は、融液を上方から見て時計回りであった。その後、磁場強度の増大とともに渦状の対流速度が増大するとともに、対流の中心対称性が向上する傾向が認められた。磁場強度を1.5テスラで約6時間融液を保持したが、渦状の対流は安定しており、経時的な変化は認められなかった。

【0021】引き続き結晶成長を行った。種結晶は、a軸方向に切りだした $5 \times 5 \times 40$ mmの純粋なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶を用い、育成条件は、引き上げ速度を毎時1.5mm、結晶回転速度を毎分20回転、回転方向は磁場による渦状の対流とは反対方向とした。結晶育成開始直後は、融液温度を僅かに上昇させて結晶径を細める、いわゆるネッキング操作を行い、結晶径を約3mmまで細め、そのまま約8mm成長させた。次いで、高周波電力を徐々に低下させ、結晶の肩部を形成した。肩部の開き角は約60°とした。肩部に繞いて直胴部を形成した。

直胴部の直径はロードセルを用いた重量法により、直径20mmを目標に制御した。25時間直胴部を形成した後、手動で約30mm引き上げて結晶を融液から切り離した。育成した結晶はアフターヒータ内に保持して20時間かけて室温まで冷却した。

【0022】得られた単結晶は、直径20mm、直胴部の長さ約45mmであった。結晶のテイル部は約20mmにわたって融液側に突出しており、相対的に自然対流優勢の状況での結晶成長であったことが分かる。また、結晶は透明なピンク色を呈しており、クラックや気泡などの巨視的な欠陥は全く認められなかった。育成した結

# BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平7-277893

6

5

晶から成長方向に垂直に厚さ 3.0 mm のウエハを数枚切り出し、両端を研磨して吸収スペクトルを測定したところ、いずれも  $T_i^{3+}$  に起因する吸収が同様に存在しており、場所による吸収スペクトルの差異は認められなかった。したがって、結晶内の  $T_i$  の分布が極めて均一であることが分かる。

【0023】比較のために、磁場を印加せずに従来の回転引き上げ法で、その他の条件は上記と同様にして結晶を育成した。得られた結晶の色は、磁場を印加した上記の結晶とほぼ同じであった。結晶のテイル部の融液側への突出は約 7 mm であり、磁場を印加した上記の結晶に比べ、相対的に自然対流が弱い状況での成長であることが分かった。また、結晶内には、中心軸にそって光学顕微鏡で確認できる程度の微小な気泡が多数存在していた。

【0024】(実施例2) 雰囲気の酸素分圧を制御する回転引き上げ法で、 $T_i$  を含む  $Al_2O_3$  単結晶を育成した。結晶育成装置は、実施例1で用いたものと基本的に同じ装置を用い、超伝導マグネットは作動させず、育成雰囲気の酸素分圧を制御するために、イリジウム製アフターヒータを載せる耐火物をグラファイト製とした。育成原料は、実施例1と同じものを用いた。また、雰囲気ガスとしては、アルゴンに 5 体積% の水素を混合したガスを毎分 2.5 リットルの流速でチャンバーに導入した。

【0025】加熱操作も実施例1と同様にして 18 時間かけて高周波電力を約 6 kW まで上昇させて、るつぼ内の原料を完全に溶融させた。融液表面に観察されるスポットパターンは、実施例1に比べてコントラストが極めて強く、その移動速度は毎秒 1.5 mm と速かった。スポットパターンの移動方向は、融液表面においてるるつぼ壁側からるつぼ中心に向かう方向であった。\*

\* 【0026】融液形成後、約 5 時間そのまま保持した後、結晶成長を行った。種結晶、結晶育成の手順及び要領は実施例1と同様して結晶を育成した。得られた単結晶は、直径 20 mm、直胴部の長さ約 45 mm であった。結晶のテイル部は約 15 mm にわたって融液側に突出しており、相対的に自然対流優勢の状況での結晶成長であったことが分かる。また、結晶は透明なピンク色を呈しており、クラックや気泡などの巨視的な欠陥は全く認められなかった。

10 【0027】比較のために、雰囲気ガスとして水素を含まない純粋なアルゴンを用い、かつグラファイト製の耐火物を使用しないホットゾーンで、その他の条件は上記と同様にして結晶を育成した。融液表面のスポットパターンは、雰囲気に水素を混合した場合に比べてコントラストが弱く、極めて不鮮明であった。また、スポットパターンの動きは非常に緩慢であり、ほとんど停滞している状況であった。得られた結晶は、青みがかった白色を呈していた。気泡や  $T_i$  の偏析と考えられる欠陥が無数に発生しており、結晶は不透明であった。

20 【0028】  
【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用し、磁場により誘起される渦状の対流及び/又は低酸素分圧雰囲気で誘起されるマランゴニ対流の攪拌効果を利用することにより、組成的過冷却現象を抑制し、成長界面付近の添加元素の分布を均一化し、高濃度の添加元素を含む光学的均質性の優れた酸化アルミニウム単結晶を、従来より大きな成長速度で育成することのできるようになった。特に、回転引き上げ法の特徴を損なうことなく、大口径で高品質の単結晶を育成することが可能になった。

30 【図面の簡単な説明】  
【図1】本発明を実施するための磁場印加型回転引き上げ装置の概念図である。

【図1】

